第 29 卷　第 10 期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 29 No. 10
2 0 1 5 年 1 0 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　October 2 0 1 5

脂肪酸/SiO_2复合相变材料的制备及其对织构的影响因素*

尚建丽　张　浩　熊　磊　麻向龙

(西安建筑科技大学材料与矿资学院　西安　710055)

摘 要 以SiO_2为载体材料、以脂肪酸为相变材料、以无水酒精和去离子水为溶剂, 用溶胶-凝胶法制备脂肪酸/SiO_2复合相变材料, 用SEM、LPSA、FT-IR、DSC等手段对其表征, 研究了芯材种类、相变材料用量、无水酒精用量、去离子水用量、溶液pH值、超声波功率等因素对脂肪酸/SiO_2复合相变材料织构的影响。结果表明, 脂肪酸/SiO_2复合相变材料织构受到芯材种类、相变材料用量、无水酒精用量和去离子水用量的影响较大, 也与溶液pH值和超声波功率有关。其最佳工艺参数为: 癸酸-棕榈酸为芯材、癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.4、无水酒精与正硅酸乙酯的物质的量比为5、去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为9、溶液pH值4和超声波功率为200 W。

关键词 复合材料, SiO_2, 脂肪酸, 溶胶-凝胶, 织构, 粒径

分类号 TQ63　　文章编号　1005-3093(2015)10-0757-10

Preparation and Texture of Phase Change Materials of Fatty Acid/SiO_2 Composite

SHANG Jianli　ZHANG Hao**　XIONG Lei　MA Xianglong

(College of Materials & Mineral Resources, Xi' an University of Architecture & Technology, Xi' an 710055, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51172176.

Manuscript received December 17, 2014; in revised form February 12, 2015.

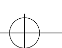
**To whom correspondence should be addressed, Tel: 18209184849, E-mail: fengxu19821018@163.com

ABSTRACT The phase change materials of fatty acid/SiO_2 composite were prepared by sol-gel method with SiO_2 as carrier material, fatty acid as phase change material, absolute alcohol and deionized water as solvent, Which then were characterized by scanning electron microscope (SEM), laser particle size analyzer (LPSA), Fourier transform infrared (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC) etc. The effect of the type of cores, the amount of phase change material and absolute alcohol and deionized water as well as the solution pH value and ultrasonic wave power on the texture of the prepared composites were investigated systematically. The results show that the texture of the phase change materials of fatty acid/SiO_2 composite was greatly influenced by the type of cores, the amount of phase change material and absolute alcohol and deionized water, and also related to solution pH value and ultrasonic wave power. The optimal processing parameters for preparation a good composite are: decanoic acid-palmitic acid acts as core, the mole ratio of decanoic acid-palmitic acid to tetraethyl orthosilicate is 0.4, the mole ratio of absolute alcohol to tetraethyl orthosilicate is 5, the mole ratio of deionized water to tetraethyl orthosilicate is 9, solution pH value is 4 and ultrasonic wave power is 200 W.

KEY WORDS composites, silica, fatty acid, sol-gel, texture, particle size

使用低廉的多孔无机材料(SiO_2)作为载体材料[1, 2], 与适宜建筑相变温度的有机类相变材料脂肪酸复合, 形成由相变芯材和无机载体所组成的脂肪酸/SiO_2复合相变材料。这不仅使载体材料对相变材料产生“包裹”和“束缚”作用, 显著提高相变材料的热稳定性, 而且发挥了无机载体材料与无机建筑材料之间的相容性, 提高了脂肪酸/SiO_2复合相变材料的实际应用能力。Li[3]和Fang等[4]用原位缩聚法制备石蜡芯和二氧化硅壁相变微胶囊, 研究了相变特性; 付路军等[5]用凝胶-溶胶法制备二元脂肪酸/SiO_2复合相变储能材料, 研究了热性能; 孟多等[6] 制备脂肪酸/无机纳米颗粒基定形相变材料, 研究了热性能。尽管对脂肪酸/SiO_2复合相变材料的制备工

* 国家自然科学基金51172176资助项目。
2014年12月17日收到初稿; 2015年2月12日收到修改稿。
本文联系人: 张　浩



艺及热性能研究取得了显著进展, 但是对载体材料SiO_2形成的"笼"结构可能具有吸放湿性能的研究较少, 导致目前的脂肪酸/SiO_2复合相变材料功能单一, 只具有调温功能。只能调节温度而不能调节相对湿度的脂肪酸/SiO_2复合相变材料, 无法提高室内环境舒适度和从根本上实现建筑节能[7, 8]。因此, 制备性能优异、工艺稳定且具有调节室内环境温度和相对湿度的脂肪酸/SiO_2复合相变材料, 既是建筑节能和室内环境舒适度的迫切要求, 也是脂肪酸/SiO_2复合相变材料向多功能化转变的关键。鉴于此, 本文使用SiO_2作为载体材料、脂肪酸作为相变材料, 采用溶胶-凝胶法制备具有调温调湿双重功能的脂肪酸/SiO_2复合相变材料, 并且对脂肪酸/SiO_2复合相变材料制备工艺参数进行优化, 深入研究影响脂肪酸/SiO_2复合相变材料织构的主要因素以及各因素之间的关联性。

1 实验方法

1.1 实验用原料

正硅酸乙酯($Si(OC_2H_5)_4$, 分析纯); 无水酒精(CH_3CH_2OH, 分析纯); 癸酸($CH_3(CH_2)_8CO(OH)$, 分析纯); 棕榈酸($C_{16}H_{32}O_2$, 分析纯); 月桂酸($C_{12}H_{24}O_2$, 分析纯); 棕榈醇($C_{16}H_{34}O$, 分析纯); 盐酸(HCl, 分析纯); 氨水($NH_3 \cdot H_2O$, 分析纯); 实验用水均为去离子水。

脂肪酸/SiO_2复合相变材料的制备: 用溶胶-凝胶法[9, 10]①制备相变材料: 将癸酸和棕榈酸或棕榈酸、月桂酸和棕榈醇按一定的质量分数比混合并称量放入烧杯中, 在60℃水浴条件下溶解并搅拌2 h使其分散均匀, 得到相变材料(癸酸-棕榈酸或棕榈酸-月桂酸-棕榈醇)。②制备载体材料: 将一定称量的正硅酸乙酯与一定量的无水酒精和去离子水依次称量加入烧杯中, 用恒温磁力搅拌器在中速、60℃水浴条件下搅拌10 min, 将得到的混合液放入超声波细胞破碎仪中分散15 min, 用盐酸和氨水调整混合液的pH值到相应数值后继续放到超声波细胞破碎仪中分散, 15 min后得到SiO_2溶胶。③制备复合相变材料: 将一定量的相变材料(癸酸-棕榈酸或棕榈酸-月桂酸-棕榈醇)加到SiO_2溶胶中, 用恒温磁力搅拌器在高速、60℃水浴条件下搅拌15 min后再一次超声分散45 min, 使相变材料均匀的分散并嵌入到SiO_2载体中, 将得到的水溶胶放到60℃恒温水浴锅中陈化得到凝胶, 再将凝胶放在80℃干燥箱中烘干8 h, 得到脂肪酸/SiO_2复合相变材料。

1.2 材料性能测试

用等温吸放湿法[11, 12]测试脂肪酸/SiO_2复合相变材料的吸放湿性能: ①称取5 g试样置于干燥箱中干燥, 当试样间隔24 h的3次连续称量质量差小于0.1%时则认为试样完全干燥。②将干燥后的试样放置在干燥皿中饱和盐溶液挡板的上方, 在某一相对湿度条件下试样间隔24 h的3次连续称量质量差小于0.1%时则认为试样吸湿达到平衡, 然后将试样放置在另一相对湿度环境中。③重复步骤②, 按一定周期称量试样在每种湿度环境中达到平衡后的质量并记录。上述测试过程共有7种相对湿度环境(表1), 变化范围为32.78%-97.30%。放湿试验步骤同上。试样的平衡含湿量(g/g)为

$$u = \frac{m - m_0}{m_0} \tag{1}$$

式中m_0为干燥状态下试样的质量(g), m为吸放湿后的试样质量(g)。

用步冷曲线法[13]测试脂肪酸/SiO_2复合相变材料的控温性能: 称取2.5 g试样放入试管, 将热电偶的温度探头没入试样中(在分别测试多个不同样品时, 热电偶的温度探头没入位置应保持一致), 将试管放入40℃水浴中, 待试样温度升至30℃时取出试管并放入10℃水浴中, 待试样温度降至15℃。在30-15℃降温过程中用热电偶每5 s采点一次试样的温度, 然后作图, 用30-15℃降温过程所需的时间表示试样控温性能的强弱。

1.3 样品表征

用BRUKER UECIOR 22型傅立叶变换红外光谱仪分析脂肪酸/SiO_2复合相变材料的结构: 将干燥的脂肪酸/SiO_2复合相变材料试样和溴化钾混合后压片, 在25℃室温下测试4000-500 cm^{-1}吸收光谱。用NANOPHOX型激光粒度分析仪测量脂肪酸/SiO_2复合相变材料的粒径, 将脂肪酸/SiO_2复合相变材料

表1 饱和盐溶液的相对湿度

Table 1 Relative humidity of saturated salt in water (25℃)

Molecular formula	Solubility /g·100 g^{-1}	Relative humidity/%
$MgCl_2$	54.25	32.78
K_2CO_3	112.00	43.16
$Mg(NO_3)_2$	125.00	52.89
$CoCl_2$	45.00	64.92
NaCl	39.12	75.29
KCl	34.70	84.34
K_2SO_4	12.00	97.30

溶于分散液中超声波分散, 设定折射率为1.544进行测试。用Quan-ta200型扫描电镜观察脂肪酸/SiO_2复合相变材料的形貌, 将脂肪酸/SiO_2复合相变材料固定在样品台上, 在其表面喷金后进行测试, 电压20 kV, 样品的观察距离10−10.5 mm, 分辨率1 nm。用TA2910型差示扫描量热仪测试脂肪酸/SiO_2复合相变材料的相变温度和相变潜热, 升/降温速率为5℃/min, 气氛为N_2, 进气速率为50 mL/min。

2 结果和讨论

2.1 芯材种类对脂肪酸/SiO_2复合相变材料形貌的影响

脂肪酸/SiO_2复合相变材料的芯材作为潜热蓄热的功能介质, 其物理化学性能和使用性能不仅直接影响复合相变材料的潜热蓄热效能, 而且影响载体材料SiO_2对相变材料的“包裹”与“束缚”作用[14]。目前, 无机盐类和有机脂肪酸类相变材料均可作为脂肪酸/SiO_2复合相变材料的芯材, 其中无机盐类相变材料因其相分离和过冷现象限制了其使用, 而脂肪酸类相变材料因具有相变潜热大、无过冷和相分离现象、无毒无腐蚀、廉价易得、良好的热和化学稳定性等优点, 成为近年来研究较多的一类相变材料。由于单一脂肪酸的相变温度较高, 不适合于建筑使用, 而将两种或两种以上的脂肪酸复合可得到相变温度合适建筑使用的低共熔脂肪酸[15]。本文分别选取棕榈酸-月桂酸-棕榈醇(质量比20%/50%/30%)或癸酸-棕榈酸(质量比85.5%/14.5%)作为脂肪酸/SiO_2复合相变材料的芯材进行对比试验, 以确定适宜的芯材。结果表明, 选取棕榈酸-月桂酸-棕榈醇作为芯材制备的脂肪酸/SiO_2复合相变材料(图1a), 粒径较大且不均匀, 颗粒无规则堆积; 颗粒外观形貌较差极不规整, 表面粗糙。选取癸酸-棕榈酸作为芯材制备的脂肪酸/SiO_2复合相变材料(图1b), 其颗粒粒径较小且均匀, 呈现蚯蚓状堆积; 颗粒外观形貌较好, 表面光滑圆润, 具有比较好的分散性。

2.2 相变材料用量对脂肪酸/SiO_2复合相变材料形貌的影响

脂肪酸/SiO_2复合相变材料的调温功能, 是载体材料SiO_2包裹和束缚的脂肪酸类相变材料发生可逆相变、储存、释放热量的结果。因此单位面积载体材料SiO_2上脂肪酸类相变材料含量直接影响脂肪酸/SiO_2复合相变材料的调温性能[16]。本文选取癸酸-棕榈酸作为相变材料, 研究相变材料用量(癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.2、0.4、0.6、0.8和1.0)对脂肪酸/SiO_2复合相变材料形貌的影响(图2)。结果表明, 随着相变材料用量的增加, 脂肪酸/SiO_2复合相变材料形貌发生较大变化。癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.2时(图2a), 由于相变材料用量较小, 载体材料呈现出团聚而无颗粒形状。癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.4时(图2b), 复合相变材料颗粒的表面光滑, 致密, 无明显缺陷, 颗粒外形呈现近球体, 粒径较小并且均匀性较好; 癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.6时(图2c), 复合相变材料颗粒外形复杂, 尽管存在近球体颗粒但其数量较少, 粒径较大且极不均匀, 颗粒表面出现明显的凹陷和不光滑, 局部出现相变材料泄漏; 癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.8时(图2d), 大量相变材料富集在载体材料表面, 表明相变材料的用量已经超出载体材料包裹与束缚的能力; 当癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为1.0时, 相变材料用量过多导致复合相变材料的溶胶经陈化后不能形成凝胶, 复合相变材料无法成形, 呈现明显的液体状。

2.3 无水酒精用量对脂肪酸/SiO_2复合相变材料粒径的影响

用溶胶-凝胶法制备脂肪酸/SiO_2复合相变材料, 加入癸酸-棕榈酸易使溶胶体中癸酸-棕榈酸在载体材料SiO_2中的填充不均匀, 且破坏凝胶体的生长过程, 出现分层现象[17]。因此, 增加溶胶中粒子的电荷

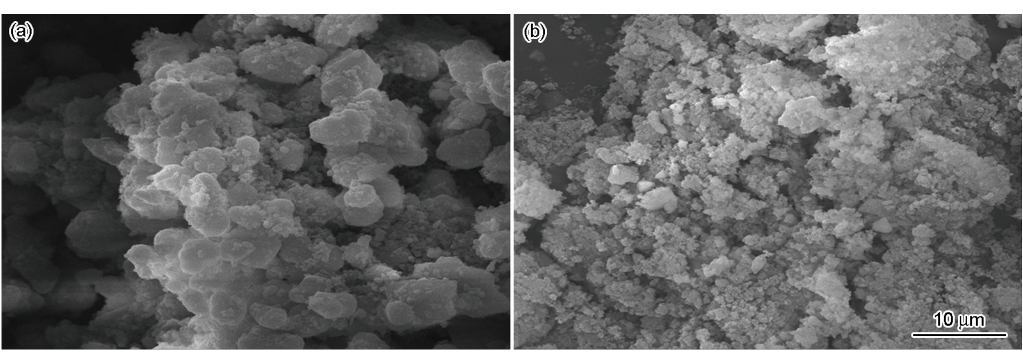


图1 芯材为棕榈酸-月桂酸-棕榈醇或癸酸-棕榈酸的脂肪酸/SiO_2复合相变材料的SEM像

Fig.1 SEM images of fatty acid/SiO_2 composite phase change materials affected by different kind core, (a) palmitic acid-lauric acid-hexadecanol, (b) decanoic acid-palmitic acid

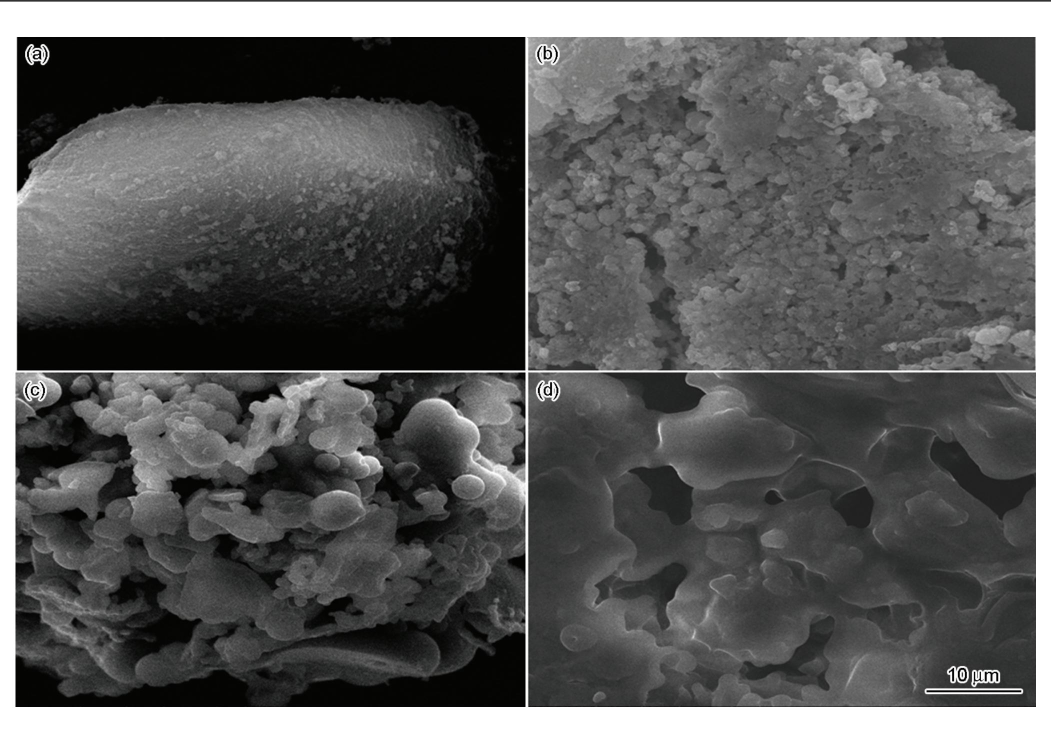


图2 癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.2、0.4、0.6和0.8的脂肪酸/SiO_2复合相变材料的SEM像

Fig.2 SEM images of fatty acid/SiO_2 composite phase change materials affected by different mole ratio between decanoic acid-palmitic acid and tetraethyl orthosilicate, (a) 0.2, (b) 0.4, (c) 0.6, (d) 0.8

量、利用位阻效应和利用溶剂化效应等, 可使溶胶更加稳定。本文选取无水酒精作为溶剂, 研究无水酒精用量(无水酒精与正硅酸乙酯的物质的量比为3、4、5、6和7)对脂肪酸/SiO_2复合相变材料粒径的影响(图3)。结果表明, 随着无水酒精用量的增加, 脂肪酸/SiO_2复合相变材料的颗粒粒径出现先减小再增大的现象。其原因是: 无水酒精作为溶胶-凝胶反应的溶剂和水解产物, 当其用量较少时, 无水酒精的挥发导致溶胶的凝胶时间短, 引起溶胶中粒子的聚集和沉淀, 使复合相变材料的颗粒粒径变大(图3a)。当其用量增大时, 作为正硅酸乙酯水解产物的一部分, 无水酒精用量大对水解有抑制作用; 另一方面, 用量大降低了溶液浓度, 减少了水解产生的聚合物溶于无水酒精后碰撞几率, 可控制颗粒的团聚, 增强溶胶溶液的稳定性, 使复核相变材料的颗粒粒径变小(图3b和c)。无水酒精用量过量使正硅酸乙酯水解反应向逆反应方向进行, 导致正硅酸乙酯水解不完全, 凝聚形成后复合相变材料颗粒会包裹大量的醇, 使复合相变材料的颗粒粒径变大(图3d和e)。

2.4 去离子水用量对脂肪酸/SiO_2复合相变材料粒径的影响

根据正硅酸乙酯的水解缩聚反应, 去离子水既是正硅酸乙酯水解反应的产物, 也是正硅酸乙酯缩聚反应的产物[18]。因此, 采用溶胶-凝胶法制备脂肪酸/SiO_2复合相变材料时, 去离子水的用量直接影响复合相变材料的粒径。本文研究了去离子水用量(去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为5、7、9、11和13)对脂肪酸/SiO_2复合相变材料粒径的影响(图4)。结果表明, 当去离子水用量过小或较小时, 溶胶粘度较大, 使正硅酸乙酯水解不完全, 出现凝聚不均匀, 导致复合相变材料的颗粒粒径较大, 并且粒径分布较宽(图4a和b)。当去离子水用量适当时, 溶胶粘度合理且正硅酸乙酯水解完全, 复合相变材料的颗粒粒径较小, 同时颗粒出现凝聚几率小, 粒径分布较窄(图4c)。当去离子水用量较大或过大时, 溶胶中含水量较大, 溶质水化度增加, 使溶胶的黏度变小和缩聚物浓度降低, 导致载体材料SiO_2的包裹与束缚能力下降, 相变材料泄漏和团聚, 其结果是复合相变材料的颗粒粒径变大、粒径分布变宽(图4d和e)。

2.5 溶液pH值对脂肪酸/SiO_2复合相变材料性态的影响

溶液pH值不仅影响溶液的凝胶时间, 而且严重影响复合相变材料的性态, 因此选择合适的溶液pH值在制备脂肪酸/SiO_2复合相变材料时有着重要的意义[19]。本文研究溶液pH值(pH=2、3、4、5和6)对脂肪酸/SiO_2复合相变材料性态的影响(表2)。结果表明, 溶液pH值对脂肪酸/SiO_2复合相变材料的胶凝时间与凝胶质量有较大影响。当溶液pH值等于2时, 溶胶粒子表面可以吸附一定数量的H^+, 通过分子振动及化学键的断裂产生$\equiv Si^+$, 从而引发溶胶粒

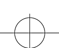
图3 无水酒精与正硅酸乙酯的物质的量比为3、4、5、6和7的脂肪酸/SiO_2复合相变材料的激光粒度图

Fig.3 LPSA images of fatty acid/SiO_2 composite phase change materials affected by different mole ratios between absolute alcohol and tetraethyl orthosilicate, (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7

子中的Si—OH发生缩聚反应。其缩聚反应的机理是亲电反应机理, 水解较快, 但是随着水解的进行, 正硅酸乙酯水解活性因其分子上—OR基团数量减少而下降, 因而很难形成$Si(OH)_4$, 聚合反应较慢, 多为脱醇缩聚反应, 聚合物多为链状大分子。当溶液pH值为3-4时, 溶胶粒子表面可吸附一定数量的OH^-, 通过分子振动及化学键的断裂产生$\equiv SiO^-$, 从而引发溶胶粒子的中心Si原子发生缩聚反应。其缩聚反应机理是亲核反应机理, 水解较慢, 但是醇盐水解活性却随着分子上—OR基团数量的减少而增大, 因而生成$Si(OH)_4$, 聚合反应较快, 多为脱水缩聚反应, 聚合物多为规则的网状大分子, 即形成载体材料SiO_2包裹相变材料的透明体。当溶液pH值为5-6时, 溶胶中聚合反应进一步加快, 依然为脱水缩聚反应, 溶胶聚合物形成网状规则大分子的同时也形成了SiO_2晶体颗粒, 从而导致载体材料SiO_2对相变材料包裹与束缚能力下降, 相变材料泄漏, 形成相变材料包裹载体材料SiO_2的白色不透明体。

2.6 超声波功率对脂肪酸/SiO_2复合相变材料粒径的影响

超声波细胞破碎仪的强化传质作用可增加溶胶体系中物质的接触面积, 使体系达到一种均匀混合的状态[20]。这样可使正硅酸乙酯与癸酸-棕榈酸、无水酒精、去离子水进行充分接触, 水解反应顺利进行。本文研究了超声波功率(超声波功率=100、200、300、400和500 W)对脂肪酸/SiO_2复合相变材料的粒径



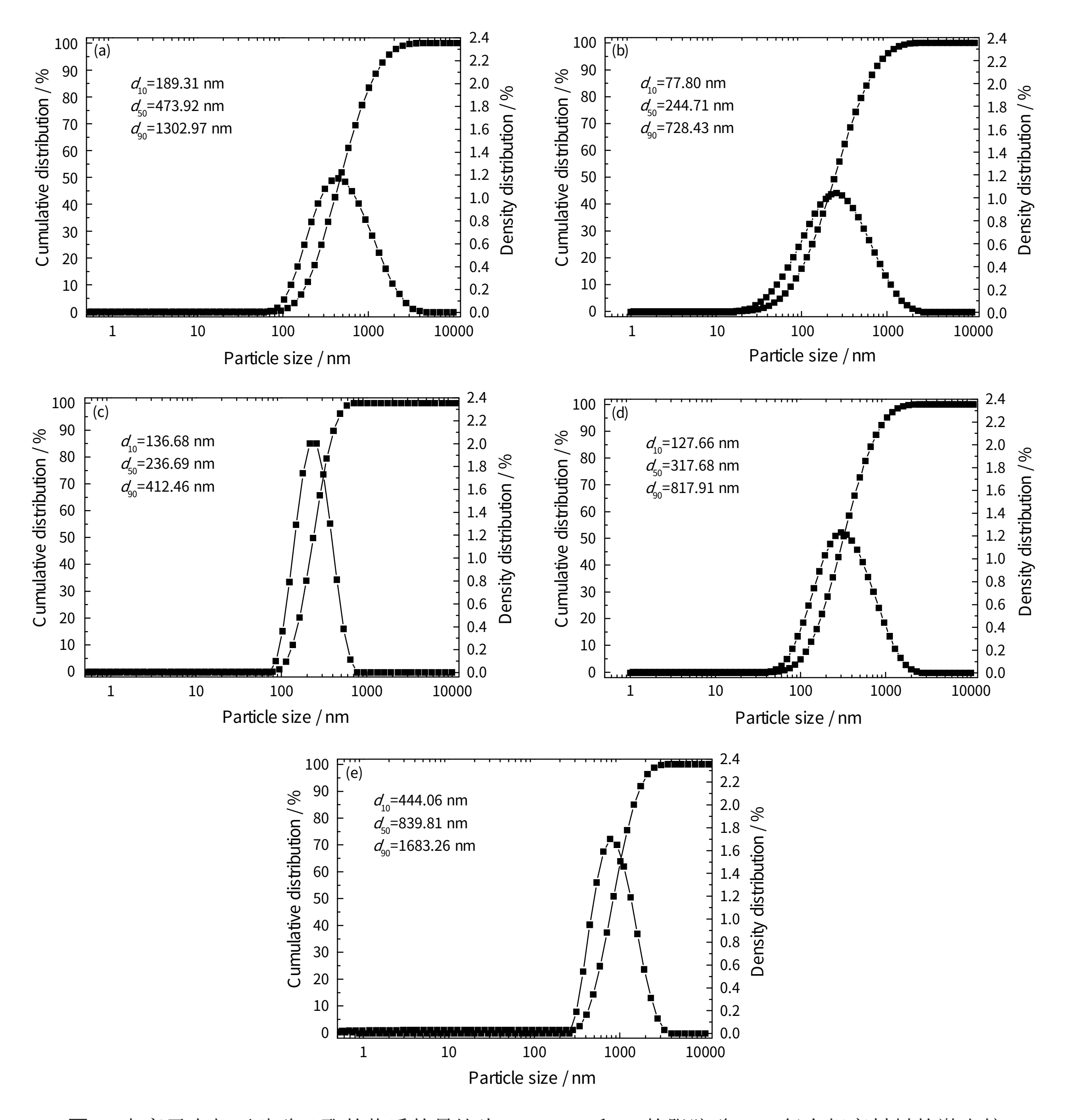


图4 去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为5、7、9、11和13的脂肪酸/SiO_2复合相变材料的激光粒度图

Fig.4 LPSA images of fatty acid/SiO_2 composite phase change materials affected by different mole ratios between deionized water and tetraethyl orthosilicate, (a) 5, (b) 7, (c) 9, (d) 11, (e) 13

表2 溶液pH值变化对溶胶-凝胶性质的影响

Table 2 Effect of changes of solution pH on sol-gel properties

pH value (solution)	Gel time/ h	Gel status
2	Much more than 2.0	Devitrification
3	Approximately 2.0	A lot of transparent body
4	1.6-1.8	Transparent body
5	0.5-1.0	A lot of opaque body
6	Rapid, less than 0.25	Opaque body

影响(图5)。结果表明, 在不同超声波功率下脂肪酸/SiO_2复合相变材料的粒径d_{50}为220.40-272.10 nm, 基本保持稳定, 其原因可能是恒温磁力搅拌器的搅拌作用促进了小粒径颗粒的形成。当超声波功率较小时(图5a)复合相变材料的粒径d_{50}较大, 整体粒径分布较宽。提高超声波功率后(图5b和c)复合相变材

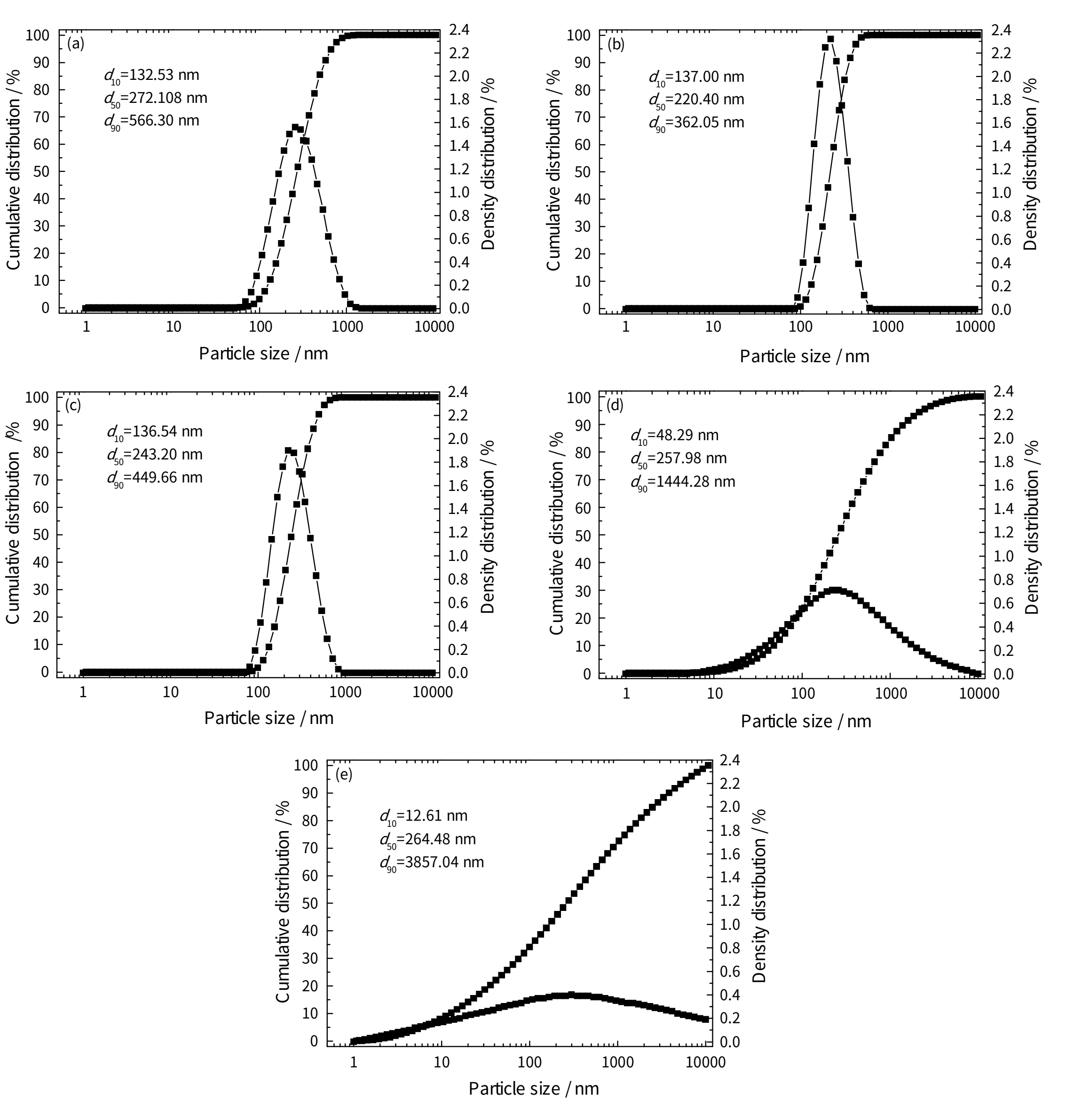


图5 超声波功率为100, 200, 300, 400和500 W的脂肪酸/SiO_2复合相变材料激光粒度图

Fig.5 LPSA images of fatty acid/SiO_2 composite phase change materials affected by different ultrasonic wave power (a) 100 W, (b) 200 W, (c) 300 W, (d) 400 W, (e) 500 W

料的粒径d_{50}较小, 并且整体粒径分布变窄, 说明此超声波功率下的溶胶体系已经达到一定的湍流程度。进一步提高超声波功率(图5d和e)后复合相变材料的粒径d_{50}变化不大, 但是整体粒径分布变化极大, 表现为复合相变材料的粒径分布不均匀, 有极大或极小粒径的颗粒出现。其原因是, 超声波功率高时部分溶胶飞溅到容器内壁上, 直接凝胶形成极小粒径颗粒, 而流落下来堆积在溶胶体系表面形成极大粒径颗粒。

2.7 脂肪酸/SiO_2复合相变材料结构及性能

根据上述分析, 以SiO_2为载体材料, 用溶胶-凝胶法制备脂肪酸/SiO_2复合相变材料的最佳工艺参数为: 癸酸-棕榈酸为芯材、癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.4、无水酒精与正硅酸乙酯的物质的量比为5、去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为9、溶液pH值4和超声波功率为200 W。

依据最优工艺参数, 制备SiO_2、癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO_2复合相变材料, 其红外光谱测试结果如图6所示。从图6a可知, 在1056.67和803.60 cm^{-1}处出现SiO_2的特征吸收峰, 其中1056.67 cm^{-1}处的吸收峰是环状Si—O—Si的反对称伸缩振动吸收峰, 而803.60 cm^{-1}处的吸收峰是Si—O—Si的对称伸缩振动吸收峰。同时在1612.00 cm^{-1}处出现H—O—H的弯曲振动吸收峰, 在3659.00和935.73 cm^{-1}处出现Si—OH的弯曲振动吸收峰, 说明制备的SiO_2固体颗粒为无定形态。从图6b可知, 在2917.08和2849.56 cm^{-1}处的吸收峰为C—H键伸缩振动峰, 具体是—CH_3、—CH_2的反对称伸缩振动、对称伸缩振

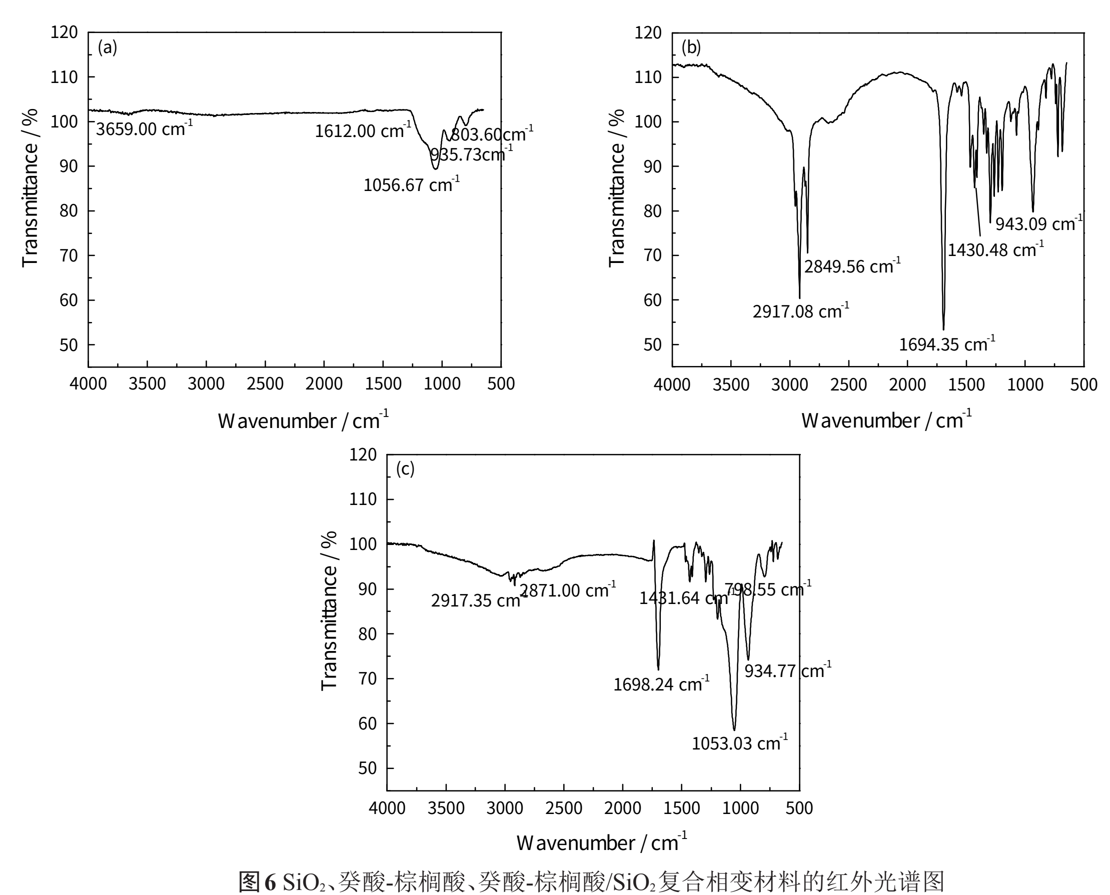
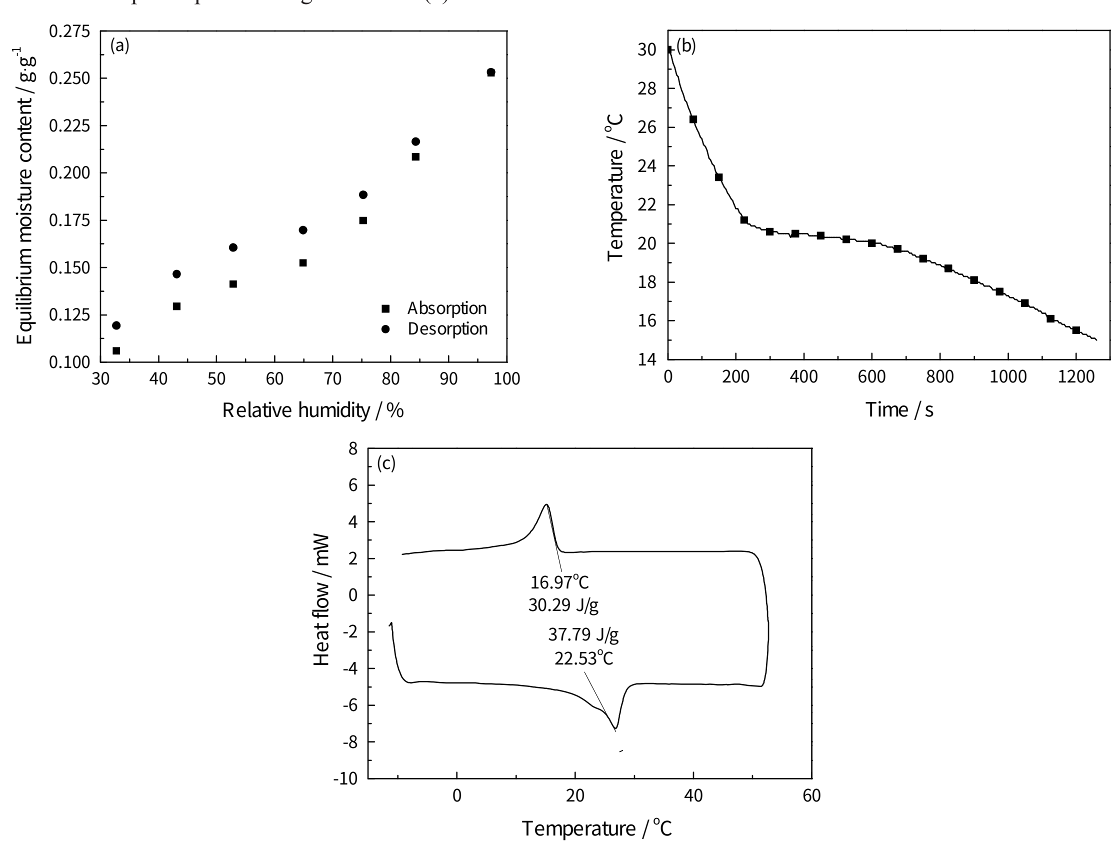


图 6 SiO_2、癸酸-棕榈酸、癸酸-棕榈酸/SiO_2复合相变材料的红外光谱图

Fig.6 FT-IR spectra of SiO_2 (a), decanoic acid-palmitic acid (b), decanoic acid-palmitic acid/ SiO_2 composite phase change materials (c)



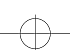


图 7 脂肪酸/SiO_2复合相变材料的等温吸放湿曲线、步冷曲线、DSC 曲线

Fig.7 Isotherm sorption curves (a), cooling curve (b), DSC curve (c) of fatty acid/SiO_2 composite phase change materials

动引起, 在 1430.48 和 943.09 cm^{-1} 处的吸收峰是—OH 面内弯曲和面外弯曲振动引起。同时在 1694.35 cm^{-1} 处的吸收峰为C=O伸缩振动峰, 说明癸酸-棕榈酸主要以羧酸二聚体的形式存在。从图6c可知, 在 2917.35、2871.00、1698.24、1431.64、1053.03、934.77 和 798.55cm^{-1} 处出现吸收峰, 其它特征峰只是位置发生转移或强弱发生变化, 说明癸酸-棕榈酸/SiO_2复合相变材料没有新的基团生成。由此可见, 癸酸-棕榈酸与SiO_2未发生明显的化学作用, 只是物理嵌合。其原理是SiO_2作为载体材料, 在表面张力和毛细管的作用下将癸酸-棕榈酸被限制在SiO_2的网络空隙结构中。

从图7a可知, 癸酸-棕榈酸/SiO_2复合相变材料具有较好的吸放湿性能。相对湿度97.30%时复合相变材料的平衡含湿量达到0.2528–0.2532 g/g, 在舒适湿度范围40%–60%之间, 复合相变材料的吸湿平衡含湿量为0.1294–0.1523 g/g, 放湿平衡含湿量为0.1465–0.1697 g/g。但是依然出现调湿材料普遍存在的问题, 即在等温条件相同相对湿度的情况下放湿过程的平衡含湿量大于吸湿过程的平衡含湿量。从图7b和c可知, 癸酸-棕榈酸/SiO_2复合相变材料具有较好的控温性能。复合相变材料在降温至21℃处出现明显的相变平台, 且持续时间较长, 其相变温度范围在16.97–22.53℃, 相变潜热为30.29–37.79 J/g, 满足人体舒适温度区间的要求。癸酸-棕榈酸/SiO_2复合相变材料具有吸放湿性能和控温性能的原因是, 载体材料SiO_2具有"笼"结构, 其中大量微孔形成三维空间网格结构, 既可以包裹与束缚相变材料, 又可以吸附水分子, 对室内环境温度和相对湿度的变化具有良好应答性, 可以有效降低室内环境温度和相对湿度的波动, 提高室内环境舒适度。

3 结　论

1. 以SiO_2为载体材料, 用溶胶-凝胶法制备脂肪酸/SiO_2复合相变材料的最佳工艺参数为: 癸酸-棕榈酸为芯材、癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.4、无水酒精与正硅酸乙酯的物质的量比为5、去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为9、溶液pH值4和超声波功率为200 W。

2. 在癸酸-棕榈酸/SiO_2复合相变材料中, 载体材料SiO_2在表面张力和毛细管的作用下将癸酸-棕榈酸限制在其网络空隙结构中。

3. 在最佳工艺参数下制备的癸酸-棕榈酸/SiO_2复合相变材料具有较好的吸放湿性能和控温性能, 其原因是: 载体材料SiO_2具有"笼"结构, 大量微孔形成三维空间网格结构, 既包裹与束缚相变材料又吸附水分子, 对室内环境温度和相对湿度的变化具有良好应答性, 可有效降低室内环境温度和相对湿度的波动、提高室内环境舒适度。

参 考 文 献

1 R. Pacheco, J. Ordóñez, G. Martínez, Energy efficient design of building: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **16**(6), 3559(2012)

2 F. He, X. D. Wang, D. Z. Wu, New approach for sol-gel synthesis of microencapsulated n-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor, Energy, **67**, 223(2014)

3 B. X. Li, T. X. Liu, L. Y. Hu, L. N.Gao, Fabrication and properties of microencapsulated paraffin@SiO_2 phase change composite for thermal energy storage, Acs Sustainable Chemistry & Energy, **1**(3), 374(2013)

4 G. Y. Fang, Z. Chen, H. Li, Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO_2 shell as thermal energy storage materials, Chemical Engineering Journal, **163**(1-2), 154(2010)

5 FU Lujun, DONG Faqin, YANG Yushan, HE Ping, Preparation and characterization of binary fatty acid/SiO_2 composite phase change energy storage materials, Journal of Functional Materials, **44**(4), 1(2013)
(付路军, 董发勤, 杨玉山, 何　平, 二元脂肪酸/SiO_2复合相变储能材料的制备与表征, 功能材料, **44**(4), 1(2013))

6 MENG Duo, WANG Lijiu, Preparation and thermal properties of fatty acid/inorganic nano-particle form-stable phase change material, Journal of Building Materials, **16**(1), 91(2013)
(孟　多, 王立久, 脂肪酸/无机纳米颗粒基定形相变材料的制备与热性能, 建筑材料学报, **16**(1), 91(2013))

7 A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **13**(2), 318(2009)

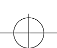
8 J. Baker, New technology and possible advances in energy storage, Energy Policy, **36**(12), 4368(2008)

9 ZHANG Hao, HUANG Kai, HUANG Xinjie, Study on degradation effect of Ce-TiO_2 photocatalyst coating on formaldehyde solution and its prediction model, Chinese Rare Earths, **35**(4), 18(2014)
(张　浩, 黄　凯, 黄新杰, Ce-TiO_2光催化涂料降解甲醛溶液的性能研究及预测模型, 稀土, **35**(4), 18(2014))

10 ZHANG Hao, QIAN Fu-ping, Photocatalytic property of TiO_2 catalyst doped with cerium, The Chinese Journal of Process Engineering, **11**(3), 514(2011)
(张　浩, 钱付平, Ce掺杂TiO_2催化剂的光催化性能, 过程工程学报, **11**(3), 514(2011))

11 LI Kuishan, ZHANG Xu, HAN Xing, ZHU Dongming, Experimental research of isothermal sorption curve of building materials, Journal of Building Materials, **12**(1), 81(2009)
(李魁山, 张　旭, 韩　星, 朱东明, 建筑材料等温吸放湿曲线性能实验研究, 建筑材料学报, **12**(1), 81 (2009))

12 HUANG Zishuo, YU Hang, ZHANG Meiling, Humidity-control materials and their humidity absorption and desorption rate variation, Journal of Tongji University(Natural Science), **42**(2), 310



(2014)
(黄子硕, 于 航, 张美玲, 建筑调湿材料吸放湿速度变化规律, 同济大学学报(自然科学版), **42**(2), 310(2014))

13 YU Yongsheng, JING Qiangshan, SONG Fangfang, Study on the ternary phase change system of H/PA/LA, Journal of Building Materials, **12**(1), 97(2013)
(于永生, 井强山, 宋方方, 十六醇/十六酸/十二酸三元复合相变体系研究, 建筑材料学报, **12**(1), 97 (2013))

14 L. Y. Wang, P. S. Tsai, Y. M. Yang, Preparation of silica microspheres encapsulating phase-change material by sol-gel method in O/W emulsion, Journal of Microencapsulation, **23**(1), 3(2006)

15 ZHANG Hong, WU Xiaohua, WANG Xiaolei, WANG Qianqian, Structure and properties of lauric acid/cetyl alcohol/silicon dioxide composite phase change material, Journal of Materials Science & Engineering, **28**(5), 672(2010)
(张 鸿, 武晓华, 王晓磊, 王倩倩, 月桂酸/十六醇/二氧化硅复合相变材料的结构与性能, 材料科学与工程学报, **28**(5), 672 (2010))

16 SHANG Jianli, WANG Si, DONG Li, Prepared of PAR/POL/SOD-composite-wall microencapsulated and research of energy storage and humidity-control performance, Journal of Functional Materials, **44**(8), 1141(2013)
(尚建丽, 王 思, 董 莉, PAR/POL/SOD复合微胶囊的制备及热湿性能研究, 功能材料, **44**(8), 1(2013))

17 H. Zhang, X. Wang, D. Wu, Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance, Journal of Colloid and Interface Science, **343**(1), 246(2010)

18 S. Karaman, A. Karaipekli, A. Sari, A. Bicer, Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage, Solar Energy Materials and Solar Cells, **95**(7), 1647(2011)

19 S. Ahmet, K. Ali, Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material, Applied Thermal Engineering, **27**(8-9), 1271(2007)

20 C. M. Chen, Z. H. Chen, X. R. Zeng, X. M. Fang, Z. G. Zhang, Z. H. Chen, Fabrication and characterization of nanocapsules containing n-dodecanol by miniemulsion polymerization using interfacial redox initiation, Colloid & Polymer Science, **290**(4), 307(2012)

